

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) In a block copolymer, (2) ethylene nature unsaturated compound, and the photosensitive elastomer constituent that consists of a (3) photopolymerization initiator the line shown by general formula A-B-A -- the above -- a line -- as a block copolymer (1) -- general formula A-B-X-B-A (the inside A of a formula the polymer block of an aromatic series vinyl compound) It is expressed. B -- the polymer block of a conjugated diene system monomer -- the residue of the ester of aliphatic carboxylic acid univalent [ as a coupling agent ] in X, and univalent alcohol -- respectively -- expressing -- The ratio (\*\*w/\*\*n) of the weight average molecular weight (\*\*w) which the weight ratio of A pair B in a formula measured with the gel permeation chromatography of 5-40:95-60 and Block A, and number average molecular weight (\*\*n) 1.2 or less the line whose weight average molecular weight (\*\*w) of all polymers is 50,000-500,000 -- the photosensitive elastomer constituent characterized by using a block copolymer.

---

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-72795

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)8月2日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/032			
	7/00	5 0 1		
	7/027	5 0 2		
	7/028			

発明の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願昭61-74082	(71) 出願人	999999999 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	昭和61年(1986)3月31日	(72) 発明者	桜井 英嘉 神奈川県横須賀市上町4-40
(65) 公開番号	特開昭62-231248	(72) 発明者	木所 広人 東京都北区上中里3-16-6
(43) 公開日	昭和62年(1987)10月9日	(72) 発明者	田村 光宏 神奈川県相模原市西大沼2-27-5
		審査官	安田 佳与子
		(56) 参考文献	特開 昭55-48744 (J P, A) 特開 昭58-62639 (J P, A) 特開 昭56-127605 (J P, A) 特開 昭56-82801 (J P, A) 特開 昭59-60435 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 感光性エラストマー組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 一般式A-B-Aにて示される線状ブロック共重合体、

(2) エチレン性不飽和化合物、

(3) 光重合開始剤

とからなる感光性エラストマー組成物において、上記線状ブロック共重合体(1)として、一般式A-B-X-B-A(式中Aは芳香族ビニル化合物の重合体ブロックを、Bは共役ジエン系単量体の重合体ブロックを、Xはカッピング剤としての1価の脂肪族カルボン酸と1価のアルコールとのエステルの残基をそれぞれ表わす)で表わされ、式中のA対Bの重量比が5~40:95~60、ブロックAのゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )と数平均分子量( $\overline{M}_n$ )の比( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )が1.2以下、全重合体の重量平均

2

分子量( $\overline{M}_w$ )が50,000~500,000である線状ブロック共重合体を使用することを特徴とする感光性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明はフレキシ印刷版用感光性エラストマー組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来フレキシ印刷用のゴム版は金属板を腐食して製造した原版からプラスチックなどの母型板を製造し、さらにこの母型板にゴムを流し込んで加圧することにより作られてきた。

しかし、この場合は多くの工程を要し費用、時間の面で著しく不利な上に得られたゴム版自体精度が低いため使用に際しては裏削りを必要とするなどの欠点を有してい

BEST AVAILABLE COPY

た。

この欠点を解決するために近年になつて感光性エラストマー組成物を用いて直接的にフレキシ版を製造する方法が提案されるようになった(特公昭51-43374号公報など参照)。

しかし、これまでに提案されているA-B-A型ブロック共重合体を使用する感光性エラストマー組成物(該共重合体としてはシエル化学社製のクレイトン1107が常用されている)は貯蔵中に自重による流れ出し(以下コールドフローと称する)により版材の厚みが不均一となつて実際の使用に適さなくなることがしばしばおきた。また、感光性フレキシ版に原因を通して活性光線を照射して生じるレリーフ画像の形成性(以下解像度と略す)も充分とは言えず改善が待たれている。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは従来のフレキシ印刷用感光性エラストマー組成物のこれらの欠点を克服し被印刷体に対して鮮明な印刷を施すことができる感光性エラストマー組成物を開発するために鋭意研究を重ねた結果、特定の線状ブロック共重合体を使用することにより感光性エラストマー組成物のコールドフローと解像度が大幅に改善されることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至つた。

(問題点を解決するための手段)

かくして本発明によれば、一般式A-B-Aにて示される線状ブロック共重合体(1)、エチレン性不飽和化合物(2)、および光重合開始剤(3)からなる感光性エラストマー組成物において、上記線状ブロック共重合体(1)として、一般式A-B-X-B-A(式中Aは芳香族ビニル化合物の重合体ブロックを、Bは共役ジェン系単量体の重合体ブロックを、Xはカッブリング剤として一価の脂肪族カルボン酸と一価のアルコールとのエステルをそれぞれ表わす)で表わされ、式中A対Bの重量比が5~40:95~60、ブロックAのゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )と数平均分子量( $\overline{M}_n$ )の比( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )が1.2以下で重合体の重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )が50,000~500,000である線状ブロック共重合体を使用することを特徴とする感光性エラストマー組成物が提供される。

本発明で使用する線状ブロック共重合体は通常の方法で製造された芳香族ビニル化合物の重合体ブロックAと共役ジェン系単量体の重合体ブロックBとから成るリビングA-Bブロック共重合体のカッブリング剤として一価の脂肪族カルボン酸と一価のアルコールとのエステルを用いて結合したA-B-X-B-A(式中Xは該エステルの残基を表わす)で示される線状ブロック共重合体である。

本発明の感光性組成物の耐コールドフロー性及び加工性の観点から、本発明の線状ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子

量( $\overline{M}_w$ )は50,000~500,000の範囲であり、好ましくは100,000~400,000の範囲である。また耐コールドフロー性及び感光性組成物の解像度を左右する透明性の点から重合体ブロックAの上記方法で測定した重量平均分子量と数平均分子量( $\overline{M}_n$ )の比( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )は1.2以下である。さらに加工性及び解像度の点からカッブリング剤としては上記のエステルを使用する必要がある。

重合体ブロックA対重合体ブロックBの重量割合は感光性組成物の加工性、弾性等の点から5~40:95~60の範囲が好ましい。

重合体ブロックAを製造するために使用される芳香族ビニル化合物としてはステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン等が含まれる。該単量体としてはスチレンが特に好ましい。

重合体ブロックBを製造するために使用される共役ジェン系単量体としては1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,4-ヘキサジエン等が含まれる。該単量体としてはブタジエン、イソブレンが特に好ましい。

カッブリング剤として一価の脂肪族カルボン酸と一価のアルコールとのエステルとしては酢酸、ギ酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、トリメチル酢酸、カブロン酸などの脂肪族モノカルボン酸とメチルアルコール、n-ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アミルアルコールなどの脂肪族一価のアルコール又はフェノール、クレゾール、ナフトールなどの芳香族一価のアルコールとのエステルが含まれる。

本発明においては本発明の線状ブロック共重合体の製造方法は特に制限されず、1例として特開昭61-261310号記載の方法が示される。本発明で使用する線状ブロック共重合体は耐コールドフロー性が優れていると共に透明性が優れていることが特徴である。

本発明の感光性エラストマー組成物中の上記線状ブロック共重合体の含有量は通常30重量%以上でありゴム弾性や成形のし易さを考慮すると60~95重量%の範囲で 사용되는のが好ましい。

本発明の感光性エラストマー組成物においては上記の線状ブロック共重合体以外は従来から該組成物製造用に使用されているエチレン性不飽和化合物及び光重合開始剤が使用でき、これらは特に限定されない。

エチレン性不飽和化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどのジアクリレート及びジメタアクリレート、あるいはトリメチロールプロパンのトリアクリレート及びトリメタクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート及びテトラメタクリレートなどや、 $\text{NW}$ -ヘキサメチレンビスアクリルアミド及びメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド及びメタクリルアミド、

スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルジアヌレートなどが挙げられ、1種又は2種以上で使用される。

エチレン性不飽和化合物の使用量は通常感光性組成物中（以下も同様）5～30重量%である。

光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインのアルキルエーテル例えばベンゾインのメチル、エチル、イソプロピルおよびイソブチルエーテル、 $\alpha$ -メチルベンゾイン、 $\alpha$ -メチルベンゾインメチルエーテル、 $\alpha$ -メトキシベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、 $\alpha$ -*t*-ブチルベンゾイン、アントラキノン、ベンズアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-クロルアントラキノン、2-2'-ジメトキシフェニルアセトフェノン、2,2'-ジエトキシフェニルアセトフェノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ビパロインなどが例としてあげられる。これらの光重合開始剤は1種又は2種以上で使用され、使用量は通常0.01～5重量%である。

本発明においては上記以外の成分も必要に応じ感光性組成物中に含有させることができる。

このような成分としては可塑剤、熱重合抑制剤、老化防止剤などが挙げられる。

可塑剤は感光性エラストマー組成物の製造、成型を助成し、また、感光性エラストマー組成物の未露光部分の除去を促進し、さらに、露光硬化部分の硬さを調整する。これらの目標とする特性に応じて可塑剤は2～40重量%の範囲で添加される。有用物質としては、ナフテン油やパラフィン油のような炭化水素油、低分子量ポリスチレン（分子量3000以下）、 $\alpha$ -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、石油樹脂、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリエステル樹脂、ポリテルペン樹脂、液状1,2-及び1,4-ポリブタジエン、およびこれらの水酸化物、カルボキシル化物、液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、およびこれらのカルボキシル化物、液状スチレンブタジエン共重合体などが例示できる。

熱重合抑制剤としては例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、メトキシフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、*t*-ブチルカタコール、ピロガロール、ナフチルアミン、 $\beta$ -ナフトール、*t*-ブチルヒドロキシアニソール、ハイドロキノンなどを挙げるができる。使用量は通常0.001～2重量%である。

本発明の感光性エラストマー組成物は多くの方法で調整することができる。例えば、通常のゴムの混練機械であるニーダーあるいはロールミル等を用いて混合混練し、押出し機、プレス、カレンダーなどの成形機を用いて所望の厚さのシートに調製することができる。また、所望ならば本発明の感光性エラストマー組成物を溶媒、例えば、クロロホルム、四塩化炭素、1,1,1-トリクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン、メ

チルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、などの適当な溶媒に溶解させた混合物を枠型の中に注入して溶剤を蒸発させてシートを調整したり、さらに、このシートを加熱プレス、押出しまたはカレンダー処理すれば厚み精度のよいシートが得られる。

本発明のシート状に成形された感光性エラストマー組成物は貯蔵または操作中に光感受性層が汚染または損傷することを防ぐために光感受性層の表面にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレンなどの剥離可能な薄い透明フィルム層を設けることができる。

また、本発明の感光性エラストマー組成物は露光時に原図を光感受性層の上に重ねて活性光線を照射するが、原図との接触性をよくするため及びその原因の再利用を可能にするために、溶剤可溶性の薄い可撓性の層を設けてもよい。この場合光感受性層の露光が終了してから未露光部分を溶剤で溶出する際にこの層も同時に除去されることが望ましい。

本発明の感光性エラストマー組成物を用いた感光性フレックス原版は貯蔵中に自重によるコールドフローが抑制されると共に透明性が著しく優れているので、常法により活性光線照射、未露光部分の溶出を行ってレリーフ像を形成させた場合には解像度の高いレリーフ像を得ることができる。

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例及び比較例中の部数及び%は重量基準である。

#### 実施例

特開昭61-261310号記載の実施例1の方法に従って、極性化合物及びカップリング剤として第1表記載の化合物をそれぞれ用いてポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレンブロック共重合体（スチレン/イソブレン重量比=14/86）を製造した。各共重合体の性状を第1表に示した。

重量平均分子量（ $M_w$ ）、数平均分子量（ $M_n$ ）は常法に従ってゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより（東洋曹達工場社製 HLC-802Aを使用。溶媒テトラヒドロフラン、測定温度40℃。）ポリスチレン換算の分子量として求めた。

ポリマーの熔融粘度は、JIS-K-7210熱可塑性プラスチックの流れ試験法（シマセイ社製フローテスターCFT-500）、等速昇温流れ試験（昇温幅3℃/1分間）方法により求めた値から温度150℃の時の粘度（POIS）を求めた。

これらのブロック共重合体及び市販のブロック共重合体（シエル化学社製 クレイトン1107）を用い感光性エラストマー組成物を調製した。調製方法は以下のとおりである。

ブロック共重合体100部、液状ポリブタジエン（日本曹達社製 ニツソーPBB-100）10部、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール（BHT）2部を170℃のニーダーで混

練した。均一に混合された段階で混練温度を130℃に下げ、1,4ブタンジオールジアクリレート5部、ヘキサジオールジメタアクリレート4部、メチルヒドロキノン0.01部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.8部を添加して混合した。

(コールドフロー性の評価)

ニーダーで混合した混練物をロールミルによつて再混練し厚さ2.3mmのシート状の組成物とした。この組成物を厚さ100μのポリエステルフィルムではさみ、2mm厚さの\*

測定値 - 初期値

初期値

× 100 = %

経日変化値を第1表に示した。

(レリーフ画像の評価)

上記の方法で感光性エラストマー組成物を加熱プレスしてシート状にするに際して、スペーサーの厚さを3mmにしてシートを調製し、感光性フレキシ版用原版とした。この感光層を20Wの紫外線蛍光灯を装着した露光機(日本電子精機型式JE-A<sub>3</sub>-SS)を用いて、原図を密着する反対側面より1分間活性光線を照射し、この裏面のポリエステルフィルムを剥離したあと原図を通して10分間活性光線を照射した。露光終了後原図をはぎとり、1,1,1-トリクロロエタン/イソプロパノール(3/1)の混合液でブラシを用いて未露光部分を溶出した後に、60℃の温風乾燥機で30分間乾燥してレリーフ画像を形成させた。このレリーフ画像を次の基準で評価した。

採点 レリーフ画像の状態

5:細い線でも鮮明な輪郭の凸版である。

※4:細い線の曲りがわずかに認められる凸版である。

3:細い線の曲りが認められる凸版である。

2:細い線の形成が困難な凸版である。

1:明らかに劣悪な凸版である。

このレリーフ画像版の透明性を肉眼で観察し、各ブロック共重合体の透明性の対比で示した。ブロック共重合体の透明性は以下の方法により測定した。

20 ブロック共重合体2.5grを100mlの三角フラスコに入れ、テトラヒドロフラン47.5grを加え約2時間かきまぜブロック共重合体を溶解させた。この溶液の透明度を測定するためにJIS K-0101の透過光濁度試験法(日立製作所製分光光度計 日立101形、660nm)により溶液の吸光度を求め、常法により標準検体カオリンの指数に換算して濁度を求めた。

以上の結果を第2表に示す。

※  
第 1 表

		実験番号	比較例			本発明例					比較例
			1(*)	2	3(**)	4	5	6	7	8	9
極性化合物	ジブチルエーテル トリエチルアミン		○	—	○	—	○	—	○	—	
			—	—	—	○	—	○	—	—	
カップリング 剤X	酢酸エチル		—	○	—	○	—	—	○	—	
	酢酸ブチル		—	—	—	—	○	—	—		
	酢酸イソプロピル		—	—	—	—	○	—	—	—	
	酢酸フェニル		—	—	○	—	—	—	—	—	
	安息香酸フェニル		○	—	—	—	—	—	—	—	
	ジクロロ錫		—	—	—	—	—	—	—	○	
(ポリスチレンブロック部)											
Mw	9,200										12,500
Mw/Mn			1.02	1.28	1.11	1.15	1.05	1.02	1.08	1.14	
(全ブロック共重合体)											
Mw	190,000										200,000
Mw/Mn			1.24	1.28	1.18	1.20	1.18	1.17	1.17	1.20	
熔融粘度 (CPS)			4.3×10 <sup>6</sup>	2.9×10 <sup>6</sup>	3.6×10 <sup>6</sup>	2.8×10 <sup>7</sup>	4.7×10 <sup>7</sup>	3.4×10 <sup>6</sup>	4.5×10 <sup>6</sup>	5.8×10 <sup>6</sup>	3.1×10 <sup>6</sup>

		比較例			本発明例					比較例
実験番号		1(*)	2	3(**)	4	5	6	7	8	9
コールドフロー(経時変化)										
伸び率 (%)	1日	5.5	6.5	4.6	2.2	1.8	2.8	3.0	1.9	8.1
	3日	9.5	10.1	9.8	4.2	2.4	5.8	5.8	3.0	13.6
	7日	15.0	22.2	14.7	6.9	4.6	8.6	8.9	5.2	28.4
	10日	24.0	48.0	23.0	10.6	8.9	12.5	12.0	9.6	56.0
感光後硬さ		40	40	41	40	41	39	40	40	39

注) (\*) シェル化学社製 クレイトン1107を使用

(\*\*) 感光性組成物調整時の液状ポリブタジエンの使用量は12部である。

第 2 表

実験番号		ポリマー溶液濁度	レリーフ画像性	
			解像性	透明性
比較例	1	14	3	白濁
	2	0.8	4	透明
	3	1.3	3	少し濁る
	9	0.4	4	少し濁る
本発明例	4	0.2	5	透明
	5	0.1	5	透明
	6	0.2	5	透明

実験番号		ポリマー溶液濁度	レリーフ画像性	
			解像性	透明性
	7	0.2	5	透明
	8	0.1	5	透明

第1表の結果より本発明の感光性エラストマー組成物は従来の該組成物に比してコールドフロー性が改善されていることが分る。又、第2表の結果から本発明の組成物を使用することにより、極めて解像度の高いレリーフ像が得られることが分る。